

**JP11312630**

Publication Title:

**HOT SPRAY-COATED SUBSTRATE USED FOR ELECTRIC ENERGY STORAGE DEVICE AND ITS MANUFACTURE**

Abstract:

Abstract of JP11312630

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an electrode the morphological property of which is reproducibly controlled and the effective surface area of which is reproducibly increased, by discharging the heated particles of an active material onto an electrode substrate adjusted by using the hot spraying method. **SOLUTION:** After a pseudo-capacitive component is adjusted by coating a substrate with a pseudo-capacitive active material by using one of flame spraying methods, a melting process is started. After spraying, the coated substrate is heated at a temperature between about 100 deg.C and 300 deg.C, preferably, 250 deg.C for about one hour. Then the substrate is again heated at a temperature between about 250 deg.C and 400 deg.C, preferably, 300 deg.C for about two hours. Immediately after the second heating, the substrate is further heated at a temperature between about 350 deg.C and 800 deg.C, preferably, 400 deg.C for about two and a quarter hour. Such a three-stage heating protocol is preferable for fusing the pseudo- capacitive material on the substrate, the execution of fusing in accordance into two-, four-, or more-stages of heating protocol is also contained in the scope of this invention. eb7

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(51) Int.Cl.<sup>9</sup> 識別記号

H 0 1 G 9/058

C 2 3 C 4/10

16/50

H 0 1 G 9/04

3 4 0

F I

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

C 2 3 C 4/10

16/50

F

H 0 1 G 9/04

3 4 0

審査請求 未請求 請求項の数54 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-31420

(22) 出願日 平成11年(1999) 2 月 9 日

(31) 優先権主張番号 0 9 / 0 2 0 7 1 7

(32) 優先日 1998年 2 月 9 日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 594066785

ウィルソン グレイトパッチ リミテッド  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14031、  
クラレンス、ワーリー ドライヴ 10、  
000(72) 発明者 バーリー シー、マフォレット  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14004、  
オールデン、バックウィート ロード  
11747

(74) 代理人 弁理士 武石 靖彦 (外 2 名)

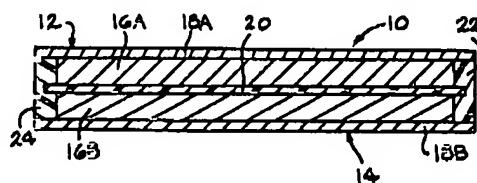
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気エネルギーの貯蔵装置に使用するための熱スプレーコーティング基板およびその製法

(57) 【要約】

【課題】 形態性を再現可能に制御して、また有効表面積を再現可能に増加させた電極を提供する。

【解決手段】 上記の課題は、a) 導電性金属からなる基板、およびb) 前記基板の表面に設けられ、第一の金属からなる第一の疑似容量性金属化合物から少なくとも構成される熱スプレー析出されたコーティングからなるコーティング基板であって、前記コーティングは、前記第一の金属の粒子からなり、高速度酸素燃料フレームスプレーコーティング法、電気アークスプレー法、プラズマスプレーコーティング法、パウダーフレームスプレー法、ワイヤ/ロッドフレームスプレーコーティング法、およびデトネーション/爆発フレームスプレーコーティング法からなる群から選択される少なくとも一種の方法で前記基板と接触させて形成されていることを特徴とするコーティング基板とすることによって解決される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 導電性金属からなる基板、および  
b) 前記基板の表面に設けられ、第一の金属からなる第一の疑似容量性金属化合物から少なくとも構成される熱スプレー析出されたコーティングからなるコーティング基板であって、前記コーティングは、前記第一の金属の粒子からなり、高速度酸素燃料フレームスプレーコーティング法、電気アークスプレー法、プラズマスプレーコーティング法、パウダーフレームスプレー法、ワイヤ/ロッドフレームスプレーコーティング法、およびデトネーション/爆発フレームスプレーコーティング法からなる群から選択される少なくとも一種の方法で前記基板と接触させて形成されていることを特徴とするコーティング基板。

【請求項2】 前記第一の疑似容量性金属化合物は、酸化物、窒化物、窒化炭素および炭化物、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載のコーティング基板。

【請求項3】 前記第一の金属は、ルテニウム、モリブデン、タングステン、タンタル、コバルト、マンガン、ニッケル、イリジウム、鉄、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ロジウム、バナジウム、オスミウム、パラジウム、白金およびニオブ、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載のコーティング基板。

【請求項4】 前記粒子の大部分は約50ミクロン以下の直径を有することを特徴とする請求項1に記載のコーティング基板。

【請求項5】 前記コーティングは、約1m<sup>2</sup>/グラム～約1500m<sup>2</sup>/グラムの内部表面積を有することを特徴とする請求項1に記載のコーティング基板。

【請求項6】 前記コーティングは第二の金属を含むことを特徴とする請求項1に記載のコーティング基板。

【請求項7】 前記第二の金属はタンタル、チタン、ニッケル、イリジウム、白金、パラジウム、金、銀、コバルト、モリブデン、ニオブ、ルテニウム、マンガン、タングステン、鉄、ジルコニウム、ハフニウム、ロジウム、バナジウム、オスミウム、および上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項6に記載のコーティング基板。

【請求項8】 前記コーティングはルテニウムおよびタンタルから構成されることを特徴とする請求項1に記載のコーティング基板。

【請求項9】 前記コーティングは数百オングストローム～0.1ミリの厚さを有することを特徴とする請求項1に記載のコーティング基板。

【請求項10】 前記基板はタンタル、チタン、ニッケル、モリブデン、ニオブ、コバルト、ステンレス鋼、タングステン、白金、パラジウム、金、銀、銅、クロム、バナジウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウ

ム、亜鉛および鉄、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載のコーティング基板。

【請求項11】 前記基板は約0.001～2ミリの厚さを有することを特徴とする請求項1に記載のコーティング基板。

【請求項12】 前記基板は前記疑似容量性コーティングと接触させるために前記表面積はコーティングされる前に増加されていることを特徴とする請求項1に記載のコーティング基板。

【請求項13】 増加された前記表面積は前記基板を酸と接触させることによって形成されていることを特徴とする請求項12に記載のコーティング基板。

【請求項14】 前記酸はフッ化水素酸および塩酸からなる群から選択されることを特徴とする請求項13に記載のコーティング基板。

【請求項15】 前記酸は臭化アンモニウムおよびメタノールを含む酸溶液であることを特徴とする請求項14に記載のコーティング基板。

【請求項16】 増加された前記表面積は、前記基板をラフスレッド、グリット吹き付け、切削、プラズマエッチング、浸食、およびワイヤブラシなどの機械的手段によって形成されていることを特徴とする請求項12に記載のコーティング基板。

【請求項17】 前記基板はその表面の導電性が増加されていることを特徴とする請求項12に記載のコーティング基板。

【請求項18】 前記コーティングは金属酸化物、金属窒化物、金属チッ化炭素、および金属炭化物からなる群から選択される少なくとも一種から構成され、前記基板を前記疑似容量性コーティングと接触させた後に上昇した温度で前記基板を加熱することによって形成されていることを特徴とする請求項1に記載のコーティング基板。

【請求項19】 前記コーティング基板は、少なくとも約1時間半にわたって400℃に加熱されていることを特徴とする請求項1に記載のコーティング基板。

【請求項20】 a) ケース、

b) 基板上に設けられた第一の金属からなる第一の疑似容量性金属化合物から少なくとも構成される多孔性コーティングからなるカソード、

c) 前記多孔性カソードコーティングから隔置されたアノード、および

d) 前記多孔性カソードコーティングおよび前記アノードと接触する電解液からなり、前記ケースは、前記アノード、前記カソードおよび前記電解液を収容しており、前記コーティングは、高速度酸素燃料フレームスプレーコーティング法、電気アークスプレー法、プラズマスプレーコーティング法、パウダーフレームスプレー法、ワイヤ/ロッドもしくはパウダーフレームスプレーコーテ

ィング法、およびデトネーション/爆発フレイムスプレーコーティング法からなる群から選択される少なくとも一つを使用して前記基板と接触させた粒子からなることを特徴とするコンデンサー。

【請求項21】 前記第一の疑似容量性金属化合物は、酸化物、窒化物、窒化炭素および炭化物、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項20に記載のコンデンサー。

【請求項22】 前記粒子の大部分は約50ミクロン以下の直径を有することを特徴とする請求項20に記載のコンデンサー。

【請求項23】 前記コーティングは、約 $1\text{ m}^2$ /グラム～約 $1500\text{ m}^2$ /グラムの内部表面積を有することを特徴とする請求項20に記載のコンデンサー。

【請求項24】 前記コーティングは数百オングストローム～0.1ミリメートルの厚さを有することを特徴とする請求項20に記載のコンデンサー。

【請求項25】 前記容器は金属からなり、前記多孔性カソードコーティングは前記容器の内側表面に直接接触していることを特徴とする請求項20に記載のコンデンサー。

【請求項26】 前記第一の金属は、ルテニウム、モリブデン、タングステン、タンタル、コバルト、マンガン、ニッケル、イリジウム、鉄、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ロジウム、バナジウム、オスミウム、パラジウム、白金およびニオブ、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項20に記載のコンデンサー。

【請求項27】 前記多孔性コーティングはルテニウム、モリブデン、タングステン、タンタル、コバルト、マンガン、鉄、イリジウム、ニッケル、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ロジウム、バナジウム、オスミウム、パラジウム、白金およびニオブの酸化物からなる群から選択される少なくとも一種の酸化物と、タンタル、チタン、ニッケル、イリジウム、白金、パラジウム、金、銀、コバルト、モリブデン、ニオブ、ルテニウム、マンガン、タングステン、鉄、ジルコニウム、ハフニウム、ロジウム、バナジウムおよびオスミウムの酸化物からなる群から選択される少なくとも一種の酸化物との混合物を含むことを特徴とする請求項20に記載のコンデンサー。

【請求項28】 前記多孔性コーティングはルテニウムおよびタンタルの酸化物の混合物から構成されることを特徴とする請求項20に記載のコンデンサー。

【請求項29】 前記アノードはタンタル、アルミニウム、ニオブ、ジルコニウムおよびチタン、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項20に記載のコンデンサー。

【請求項30】 前記アノードは疑似容量性金属化合物からなることを特徴とする請求項20に記載のコンデン

サー。

【請求項31】 電気化学コンデンサーであることを特徴とする請求項20に記載のコンデンサー。

【請求項32】 単極構造であることを特徴とする請求項31に記載のコンデンサー。

【請求項33】 両極構造であることを特徴とする請求項20に記載のコンデンサー。

【請求項34】 螺旋巻回構造であることを特徴とする請求項20に記載のコンデンサー。

【請求項35】 電解コンデンサーであることを特徴とする請求項20に記載のコンデンサー。

【請求項36】 前記アノードは、タンタル、チタン、アルミニウム、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウム、タングステン、モリブデン、バナジウム、シリコンおよびゲルマニウム、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項35に記載のコンデンサー。

【請求項37】 疑似容量特性を有するコンデンサー部品を製造する方法であって、

a) コーティングされるべき表面を有する基板を用意する工程、

b) 第一の金属からなる第一の疑似容量性金属化合物を用意する工程、及び

c) 前記第一の疑似容量性金属化合物と前記基板とを接触させて前記基板の前記表面に熱スプレー析出する工程からなることを特徴とする方法。

【請求項38】 前記粒子の大部分は約50ミクロン以下の直径を有することを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項39】 前記コーティングは約 $1\text{ m}^2$ /グラム～約 $1500\text{ m}^2$ /グラムの内部表面積を有することを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項40】 前記コーティングは数百オングストローム～0.1ミリメートルの厚さを有することを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項41】 前記第一の疑似容量性金属化合物は、酸化物、窒化物、窒化炭素および炭化物、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項42】 前記第一の金属は、ルテニウム、モリブデン、タングステン、タンタル、コバルト、マンガン、ニッケル、イリジウム、鉄、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ロジウム、バナジウム、オスミウム、パラジウム、白金およびニオブ、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項43】 熱スプレー析出されたコーティングに第二の金属を用意する工程を含むことを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項44】 前記第二の金属はタンタル、チタン、

ニッケル、イリジウム、白金、パラジウム、金、銀、コバルト、モリブデン、ルテニウム、マンガン、タングステン、鉄、ジルコニウム、ハフニウム、ロジウム、バナジウム、オスミウム、およびニオブ、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項43に記載の方法。

【請求項45】 前記熱スプレー析出されたコーティング内に第二の金属を用意する工程を含み、前記コーティングはルテニウムおよびタンタルの混合物を含むことを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項46】 前記基板はタンタル、チタン、ニッケル、モリブデン、ニオブ、コバルト、ステンレス鋼、タングステン、白金、パラジウム、金、銀、銅、クロム、バナジウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛および鉄、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項47】 前記基板表面の表面積は、前記基板と前記熱スプレー析出されたコーティングとを接触させる前に、増加されていることを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項48】 前記基板と酸とを接触させることによって前記基板の表面積は増加されていることを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項49】 前記酸はフッ化水素酸および塩酸からなる群から選択されることを特徴とする請求項48に記載の方法。

【請求項50】 前記酸は臭化アンモニウムおよびメタノールを含む酸溶液であることを特徴とする請求項49に記載の方法。

【請求項51】 前記基板の表面積は、ラフスレッド、グリット吹き付け、切削、プラズマエッチング、浸食、およびワイヤブラシなどの機械的手段によって増加されていることを特徴とする請求項47に記載の方法。

【請求項52】 前記基板はその表面の導電性が増加されていることを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項53】 前記基板は約0.001~2ミリの厚さを有することを特徴とする請求項37に記載の方法。

【請求項54】 前記熱スプレー析出法は、高速度酸素燃料フレームスプレーコーティング法、電気アークスプレー法、プラズマスプレーコーティング法、パウダーフレームスプレー法、ワイヤ/ロッドフレームスプレーコーティング法、およびデトネーション/爆発フレームスプレーコーティング法からなる群から選択されることを特徴とする請求項37に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギー貯蔵装置に関する。更に詳しくは、本発明は電気エネルギ

ー貯蔵装置に組み込むための熱スプレー発生疑似容量性コーティング(pseudocapacitive coating)を備えた基板に関する。更に詳しくは、本発明は熱スプレー発生の多孔性で高表面積の金属酸化物(metal oxide)、金属窒化物(metal nitride)、金属炭素窒化物(metal carbon nitride)、または金属炭化物(metal carbide)のコーティングを導電箔上に設けて、コンデンサーや電気化学電池などに使用するための方法に関する。熱スプレー法としては、化学酸化スプレー(chemical combustion spraying)および電気加熱スプレー(electric heating spraying)の両者が含まれ、これらはワイヤーやパウダー状の活物質を使用するものである。

【0002】

【従来の技術】レドックス活性構造においては、エネルギー貯蔵が、例えばプロトンなどの導電性電解液からのイオン種が酸化物の表面またはバルクと反応するときの金属の酸化状態の変化の際に生じる行われる。この化学吸着は酸化物への電子の同時的取り込みを伴う。電極と電解液との間のこの表面(またはバルク)の相互作用は、キャパシタンスを数百 $\mu\text{F}/\text{sq}\cdot\text{cm}$ 増加させる。高表面積を有する電極は著しい量のエネルギーを貯蔵し、大きな比キャパシタンス(specific capacitance)を有することとなる。従って、これらの電極は、高い比キャパシタンスを必要とする電気化学コンデンサー(electrochemical capacitor)のアノードおよび/またはカソードとして、あるいは電解コンデンサー(electrolytic capacitor)のカソードとして使用されるのに適している。

【0003】電気化学コンデンサーのアノード若しくはカソード、または電解コンデンサーのカソードのいずれであっても、一般にコンデンサーの電極は、チタンやタンタルなどの導電性金属からなる基板に半導体性(semiconductive)又は擬似容量性(pseudocapacitive)の酸化物のコーティング、窒化物のコーティング、炭素窒化物のコーティングまたは炭化物のコーティングを備えている。従来より基板をそのような種類の活物質と接触させる種々の方法があった。通常使用される技術は基板上に活物質を浸漬させたり圧縮空気噴霧スプレーするものである。浸漬、圧縮空気噴霧スプレーおよびスパッタリングによって作製される電極のキャパシタンス値(capacitance value)は、比キャパシタンス(specific capacitance)がより低くなる。ゾルゲル析出(Sol-gel deposition)は基板をコーティングするもう一つの従来技術である。種々の従来技術は制御性および再現性(反復性)のために、コーティング形態を正確に制御することが極めて困難であるが、これはキャパシタンスに直接影響を与える。

【0004】それ故、電気化学コンデンサーは従来のコンデンサーより高いエネルギー貯蔵密度を備えているが、そのような装置のエネルギー貯蔵容量をさらに増加

することが要求されている。これを達成する方法として、本発明では、形態性を再現可能に制御して、また有効表面積を再現可能に増加させた電極を提供する。酸化ルテニウムからなるカソードの場合、本発明のコーティングは酸化ルテニウムからなる多孔性で高表面積の疑似容量性フィルムを基板上に熱スプレーすることによって形成される。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】それ故、本発明は、導電性基板上への金属含有の疑似容量性活物質の熱スプレー析出を説明する。熱スプレーは粒子が加熱されて溶融状態またはプラスチック状態になり、そして基板に推進して、その上にコーティングを形成する方法として定義される。このような方法としては、ワイヤおよび粉末の両者を使用する化学酸化スプレーおよび電気加熱スプレー法が挙げられる。したがって、本発明は、熱スプレー法を使用して調製された電極基板上に活物質の粒子を加熱して放出し、これによってコンデンサーや電気化学電池などのエネルギー貯蔵装置のための電極部品を提供するものである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】電極活物質の熱スプレーコーティングは、通常析出した状態において二つの一般的な特徴を示す。すなわち、サンドペーパー状の表面仕上げと固有の孔を有する構造である。この点に関して、基板上に疑似容量性活物質を熱スプレーコーティングすることは、比較的低密度で多孔性の構造を提供する。この方法は、比表面積に有利であり、また、エネルギー貯蔵容量およびエネルギー貯蔵密度に有利であり、最終的には、効率的な放電に有利である。それ故、疑似コンデンサー(pseudocapacitor)のキャパシタンスは電極の表面積を増加する熱スプレー析出された多孔性フィルムでコーティングされた導電性基板からなる電極を使用することによって、さらに改良される。

【0007】本発明は、次の説明と添付図面を参照することによって当業者に明らかとなる。

【0008】公知の熱スプレー法は二つのグループに分類され得る。すなわち、化学酸化スプレー法と電気加熱スプレー法である。化学酸化スプレー法としては、パウダーフレームスプレー(powder flame spraying)、ワイヤ/ロッドフレームスプレー(wire/rod flame spraying)、高速度酸化燃料フレームスプレー(high velocity oxygen fuel flame spraying)、およびデトネーション/爆発フレームスプレー(detonation/explosive flame spraying)が挙げられる。電気加熱スプレー法としては、電気アークもしくはツインワイヤアークスプレー(electric-arc or twin-wire arc spraying)、およびプラズマスプレー(plasma spraying)が挙げられる。二つのグループのスプレー法は、一般に熱を発生して疑似容量性活物質を軟化および/または噴霧化するのに使用される方

法として説明される。一般に、フレームスプレーされたコーティングは、電気アークやプラズマスプレーされたコーティングよりも、低い結合強度、高い多孔度、狭い作業温度範囲、基板への高い熱伝達性を示す。

【0009】使用される方法に依存して、疑似容量性材料は活物質の粉末、溶液またはワイヤとして用意される。熱スプレーされて基板に接触させる疑似容量性材料の粉末、容器またはワイヤ形態は、好ましくは所定のコーティングを形成するのに必要とされる実質的な化学量論比にある活物質のモル比を含んでいる。

【0010】パウダーフレームスプレーは、高容量性の酸素燃料ガスの光(torch)からなるパウダーフレームスプレーガンと、粉末または顆粒状の疑似容量性活物質を収容するホッパーとの使用を伴う。ガス供給からの少量の酸素がそれて、吸引によって粉末の活物質を酸素燃料ガスフレームに運搬し、ここで、粉末が加熱されて排気フレームによって基板の中間体上に推進される。燃料ガスは通常、アセチレンまたは水素であり、3000°F~4500°Fの温度が一般に得られる。粒子の速度は秒速約80~100フィートのオーダーである。得られるコーティングは一般に結合強度が低く、高多孔性であり、全体的な引き剥がし強度(cohesive strength)は低い。

【0011】ワイヤ/ロッドフレームスプレーは酸素-アセチレンフレームに連続的に供給される疑似容量性活物質のワイヤを利用するものであり、この酸素-アセチレンフレームでは、ワイヤは溶融されて圧縮空気の補助流によって噴霧化され、そして、基板上に活物質のコーティングとして析出する。また、この方法は、粉末状態の疑似容量性活物質で充填されたプラスチックチューブの使用に役立つ。

【0012】高速度の酸素燃料フレームスプレーは、連続的な酸化法であり、秒速約4000~5500フィートの出口ガス速度と、秒速約1800~2600フィートの粒子速度になる。これは内部酸化チャンバ内において、高圧(60~90psi)下で酸素とともに燃料ガス(通常プロピレン)を燃焼することによって達成される。高温の排気ガスが排気部を通して酸化チャンバから排出され、その後、延長ノズル内で膨張する。疑似容量性の活性粉末または溶液は延長ノズルに軸方向に供給され、排気ガス流によって閉じ込められ、活物質は細く高速のジェットで放出されて、パウダーフレームスプレーによって調製されたものよりも高密度のコーティングを生成する。

【0013】改良されたフレームスプレー法は、フレームスプレー溶融法に関するものである。この方法では、疑似容量性成分は上述のフレームスプレー法の一つを使用して基板上に疑似容量性活物質をコーティングすることによって調製され、続いて、融合工程に移行する。融合はフレームもしくは光、誘導、または減圧下における

不活性もしくは水素の炉のような技術の一つによって達成される。一般的な酸化物の加熱時間は、約1時間半～6時間の範囲である。

【0014】さらに好ましくは、スプレーした後にコーティング基板は約100℃～300℃、好ましくは250℃において約1時間加熱される。そして、さらに約250℃～400℃、好ましくは300℃において約2時間さらに加熱される。この直後に、約350℃～800℃、好ましくは400℃において約2時間15分さらに加熱される。このような三段階の加熱プロトコルは、基板に疑似容量性材料を融合するのに好ましいが、二段階または四段階またはそれ以上の加熱プロトコルによって、融合を実施することも本発明の範囲に含まれる。

【0015】また、温度はゆっくりと安定的に、例えば1分間に約1℃、好ましくは1分間に約6℃の速度で上げられて、約100℃～800℃、好ましくは400℃に達する。ここで、温度は疑似容量性材料が基板に感染に融合するのに十分な時間維持される。加熱プロトコルが完了すると、加熱されて、コーティングされた基板はゆっくりと常温に冷却される。一般に、空気または酸素を含有するガスと基板とを接触しながら、この加熱を実施することが好ましい。これに関して、コンデンサー電極のための基板材料は、この温度範囲に耐えることが必要とされる。

【0016】また、疑似容量性材料は、そこに疑似容量性材料を即座に融合する温度に加熱された基板と接触させてもよい。この場合、基板は約100℃～800℃、好ましくは約400℃の温度になっており、この疑似容量性材料は基板に析出する。また、融合の完了後、加熱してコーティングされた基板は、常温までゆっくりと冷却される。

【0017】安定的にフレイムを燃焼するエネルギーを利用する先に説明した熱スプレー法、例えばパウダーフレイムスプレー、ワイヤ/ロッドフレイムスプレーおよび高速度酸素燃料フレイムスプレーと対比すると、デトネーション/爆発フレイムスプレー法は、酸素-アセチレンガス混合物の爆発の繰り返しからのデトネーション波を使用して、基板上への粉末状の疑似容量性活物質を加速する。秒速2400フィートの次元の粉末速度が達成されて、疑似容量性活物質のコーティングの析出物は、顕著に強固に結合される。

【0018】先に説明したように、疑似容量性コーティングで基板をコーティングするのに有用な他のタイプの熱スプレーは、電気加熱熱スプレーである。そのような電気加熱熱スプレー法の一つとして、電気アークまたはツインワイヤアークスプレー法があり、疑似容量性活物質の二個の消耗(consumable wire)を使用する。このワイヤは初め互いに絶縁されていて、ガス流を噴霧化する焦点に会合するために同時に前進する。接触点はワイヤを正確に導くのに役立ち、移動するワイヤと粉末状ケー

ブルとの間の良好な電氣的接触を可能にする。加熱はワイヤを横切って加えられる直流ポテンシャルの差によって与えられて、切断するワイヤを溶融するアークを生成する。ガスジェット(通常、圧縮空気)は溶融した疑似容量性活物質の溶融滴を刻んで、この材料を基板上に推進する。スプレーされた疑似容量性活物質の粒径は、異なる噴霧ヘッドとワイヤ切断角度を変える。スプレーされる疑似容量性活物質に依存して、約18～40ボルトのポテンシャルで直流が供給される。アークのギャップとして増加するスプレー粒子の大きさは、電圧の上昇に伴ってのびる。それ故、電圧はアーク安定性を有する高レベルで維持され、より大きな粒径と粗く多孔性のコーティングを形成し、対電極の酸化によって調製されるイオンの化学吸着に適合する。高アーク温度(7240°Fを越える)が一般的であるので、ツインワイヤアークスプレーのコーティングは、高い結合および引き剥がし強さを有している。

【0019】プラズマスプレーは同軸に配列されたカソードと水冷却のアノードとの間のチャンバ内において維持される直流アークを通るガスまたはガス混合物の通過を伴う。アークはガスを部分的にイオン化する高周波の発生によって開始して、30000°Fを越える温度のプラズマを作り出す。このプラズマ流は、ノズルとして作用するアノード内の孔を通してガンを出す。放出されるプラズマ流の温度は、距離とともに急激に降下する。粉末化された疑似容量性活物質のフィードストック(feed-stock)は、適当な位置で高温のガス流に誘導されて、高速度流で基板の中間体に推進される。プラズマガスの熱成分、温度および速度は、アーク流、ガス流速、ガスの種類および混合物を制御することによって、またはアノード/カソード配置によって制御される。

【0020】好ましくは、疑似容量性コーティングと接触される基板は、チタン、モリブデン、タンタル、ニオブ、コバルト、ニッケル、ステンレス鋼、タングステン、白金、パラジウム、金、銀、銅、クロム、バナジウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、鉄、および上記物質の混合物並びに合金などの導電性金属から構成される。

【0021】基板の材料に関係なく、コーティングは、基板表面との機械的結合に主に依存している。それ故、コーティングされるべき基板表面がコーティング品質を確保できるようになっていることが重要となる。一つには、すべてのコーティング系、特に疑似容量性コーティングにおいては基板表面の清潔さが非常に重要である。この点において、基板表面が操作装置の機械油や手の油などで汚れていないことが要求される。基板の洗浄としては、当業者に周知の水溶性溶液や非水溶性溶液を使用する従来の脱脂処理などの化学的手段が挙げられる。プラズマ洗浄も本発明において使用され得る。

【0022】基板表面の洗浄の次に、疑似容量性コーテ



ィングを適切に形成するために表面粗さが重要な因子となる。コーティングされる基板は、化学的手段、例えば、臭化アンモニウムやメタノールなどを含むフッ化水素酸および／または塩酸と基板とを接触させることによって、プラズマエッチングによって、または機械的手段、例えば、研摩(scraping)、切削(machining)、ワイヤブラッシング(wire brushing)、ラフスレディング(rough threading)、グリット吹き付け(grit blasting)、ラフスレディングとグリッド吹き付けとの組み合わせ、スリーエム社製のスコッチブライド(登録商標)摩擦シートによる基板の擦り剥がし(abrading)などによって粗されている。

【0023】さらに、必要に応じて基板の導電性をコーティング前に改良することも本発明は予定している。金属および金属合金はその表面に元来酸化物を有している。これは抵抗層であり、それ故、この材料がコンデンサー電極の基板として使用される場合には、この酸化物は基板上に擬似容量性コーティングを析出させる前に除去して導電性にしておくことが好ましい。基板の導電性を改良するために、種々の技術が採用できる。一つは、エバンスの米国特許第5,098,485号に記載されている。その開示内容は、ここに参照として組み込まれる。基板の導電性を改良するための好ましい方法としては、元素周期表のⅠA、ⅣAおよびⅦⅠA族から選択される少量の金属を基板上に析出させる方法が挙げられる。アルミニウム、マンガ、ン、ニッケル、および銅もこの目的のために適合する。析出した金属は、析出表面に向かって指向される高エネルギーのイオンビームまたはレーザービームなどによって基板材料と「インターミックス」する。このような基板処理方法は、基板の劣化や変形を防ぐため、比較的低温で実施される。さらに、このような処理方法は、さらなる化学反応から基板を不動態化するとともに、適切な電導性を付与するためにも使用される。析出前に、基板の導電性を改良することに関する更なる開示としては、「金属、金属合金および金属酸化物の電気導電性を改良するための方法」という名称の米国特許出願第08/847946号が参照される。この出願は、本発明の譲受人に譲渡されており、ここに参照として組み込む。

【0024】本発明によって熱スプレーコーティングした基板は実質的に多孔性フィルムコーティングから構成されるものであり(図示せず)、この多孔性フィルムは、第一の金属の酸化物、第一の金属の窒化物、第一の金属の炭素窒化物、および／または第一の金属の炭化物、第一の金属の酸化物、窒化物、炭素窒化物および炭化物を含んでおり、擬似容量特性を有している。好ましくは、第一の金属はルテニウム、コバルト、マンガ、ン、モリブデン、タングステン、タンタル、鉄、ニオブ、イリジウム、チタン、ジコニウム、ハフニウム、ロジウム、バナジウム、オスミウム、パラジウム、白金、およ

びニッケルからなる群から選択される。例えば、形成される擬似容量性フィルムが上記の第一の金属の一つの酸化物である場合、析出した混合物はこの金属の無水硝酸塩または無水塩化物を含んでいてもよい。

【0025】また、多孔性コーティングは第二またはそれ以上の金属を含んでいてもよい。第二の金属は、酸化物、窒化物、炭素窒化物、または炭化物の形態にあるが、そのコーティングされた箔をコンデンサーの電極などとして使用する場合にはこの第二の金属は必須ではない。この第二の金属は第一の金属とは異なるものであり、タンタル、チタン、ニッケル、イリジウム、白金、パラジウム、金、銀、コバルト、モリブデン、ルテニウム、マンガ、ン、タングステン、鉄、ジルコニウム、ハフニウム、ロジウム、バナジウム、オスミウム、およびニオブからなる群から一種またはそれ以上が選択される。本発明の好ましい実施例においては、多孔性コーティングはルテニウムおよびタンタルの無水酸化物を含んでいる。

【0026】形成された多孔性コーティングは、それが酸化物、窒化物、炭素窒化物、または炭化物のいずれであるかにかかわらず、約数百オングストローム〜約0.1ミリメートル、またはそれ以上の厚さを有していることが好ましい。多孔性コーティングは約1m<sup>2</sup>/グラム〜1500m<sup>2</sup>/グラムの内部表面積を有しており、粒子の大部分は50ミクロン以下の直径を有している。一般的には、基板の厚さは約0.001ミリメートル〜約2ミリメートル、好ましくは0.1ミリメートルである。

【0027】本発明の方法の利点の一つは、基板が実質的に如何なる寸法や形状であってもよく、またこの基板は、固定のものであっても移動可能なものであってもよい点である。コーティングの工程を促進するので、基板は熱的発生のスプレーを横切って移動されて、その表面の一部または全部を擬似容量性コーティングと接触させることができる。好ましくは、基板は熱的発生のスプレーのフロー方向に実質的に垂直な面で移動させる。他の実施形態においては、基板は予め定められた経路に沿って段階的に移動させて、基板の所定の領域のみをコーティングする。本発明方法の他の実施形態においては、基板を回転運動させて、複雑な形状の物体の表面に熱的発生のスプレーを晒す。基板の回転運動は、従来手段に従って行われる。

【0028】本発明の方法は、1分当たり約0.01〜10ミクロンの析出速度、好ましくは1分間に約0.1〜1.0ミクロンの析出速度で基板をコーティングするものである。基板上にコーティングされるフィルムの厚さは、当業者に周知の方法によって決められる。

【0029】本発明の好ましい実施例においては、析出したコーティング層は不規則な粒状物から構成されている。「析出した(as-deposited)」という言葉は、熱的に発生したスプレーでコーティングされた後にコーティン



グされた基板が受ける連続法を行う前のフィルムを意味する。例えば、先に説明したフレームスプレー法に続く融合工程は、析出した活物質の次の工程である。

【0030】本発明の熱スプレー法は、実質的に大気圧の状態で実施されることが好ましい。本明細書において、「実質的に大気圧」という言葉は、少なくとも約600ミリメートル水銀の圧力を意味し、好ましくは約600～10000ミリメートル水銀を意味する。当業者に周知のように、海面での大気圧は760ミリメートル水銀である。

【0031】熱スプレーコーティングされた本発明の基板は、単極型や双極型などの電気化学コンデンサーや螺旋巻回構造体を有するコンデンサーなど、種々のタイプの電極として使用できる。例えば、図1は距離をあけて配置された電極12および14を備えた典型的な単極型電気化学コンデンサー10の概略図を示す。電極の一方、例えば電極12は、カソード電極としての役割を果たすものであり、本発明に従って擬似容量性材料からなる熱スプレー発生のコーティング16Aを、導電性プレート18A上に備えている。例えば、多孔性の酸化ルテニウムフィルムが、タンタルなどの導電性材料からなるプレート18A上に備えられている。プレート18Aとその上のコーティング16Aとの相対的な厚さは、理解を容易にするため変えて示している。先に示したように、プレートは厚さが約0.01ミリメートル～約1ミリメートルであり、擬似容量性コーティング16Aは約数百オングストローム～約0.1ミリメートルの厚さの範囲にある。他方の電極14は、アノードとしての役割を果たすものであり、電極12の場合のように、導電性基板18Bに接触する同様の擬似容量性材料16Bから構成されている。

【0032】カソード電極12とアノード電極14とはセパレーターとしての役割を果たすイオン透過性膜20によって互いに分離されている。電極12および14は、プレート18A、18Bの末端部分と接触するエラストマー材料などからなる対向する絶縁膜22および24によって隔置されている。プレートの末端部分は一般に、擬似容量性材料でコーティングされていない。電解液（図示せず）は、例えば硫酸溶液や水酸化カリウム、またはアンモニウム塩の溶液などの電解コンデンサーにおいて従来より使用されている電解液のいずれかから構成されており、この電解液はカソード電極12とアノード電極14との間に接触配備されている。リード（図示せず）は、コンデンサーを組み立てる前、組み立ての途中でまたは組み立てた後に、電極12および14に容易に取り付けられ、このようにして構成された単極型コンデンサー構造体は、好適なケースに収納されるか、または絶縁膜に沿った導電性プレートがコンデンサーケースとしての役割を果たしていてもよい。

【0033】図2は連続的に配列接続された複数のコン

デンサーユニット32から構成される典型的な双極型電気化学コンデンサー30の概略図である。それぞれのユニット32は双極型導電性基板34を有している。多孔性の擬似容量性コーティング36および38は本発明の熱スプレーコーティング方法により基板34の対向する面に備えられている。例えば、酸化ルテニウムフィルムからなる多孔性コーティングが基板34の両面に析出される。ここでも、多孔性コーティング36および38の厚さは、理解を容易にするために正確に図示されていない。これらのユニット32は中間セパレーター40の両側で双極コンデンサー構造体に組み立てられる。エラストマー絶縁膜42および44がユニット32を一定距離をあけた関係に維持するように備えられている。絶縁膜42および44として使用されるためのエラストマー材料以外の材料は当業者に明らかである。破線で示すように、複数の電気化学コンデンサーユニット32が連続的に接続されており、双極構造体を形成している。ユニット32の連続配列は、当業者に周知のように、末端プレート（図示せず）によってその端部で接続されている。先に示した双極コンデンサー構造体の配置の場合のように、電解液（図示せず）がコンデンサー30のコーティング36および38の間に接触配備されている。

【0034】図3は互いに隔置されたカソード電極52および54を備えた電解コンデンサー50の概略図であり、それぞれのカソード電極52および54は、本発明に従って、導電性プレート52Bおよび54B上に設けられた擬似容量性材料からなる熱スプレー析出されたコーティング52Aおよび54Aを有している。多孔性コーティング52A、54Aの厚さは明確化のために拡大している。対となる電極即ちアノード56は、電極間の接触を回避するためのセパレーター58および60を介してカソード52および54の間に介在されている。好ましくは、アノード56は多孔性形状の周知の焼結金属から構成されている。好適なアノード金属はチタン、アルミニウム、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウム、タングステン、モリブデン、バナジウム、珪素、ゲルマニウム、およびタンタルから成る群から選択され、このアノード金属は端子ピン62に接続されている。このハイブリッドコンデンサー50はカソードプレートの末端部分と接触する絶縁膜64および66によって完成されている。図示しないが、電解液が電極52、54および56を活性化するために備えられている。

【0035】図4はもう一つの実施形態であるゼリーロール構造のコンデンサー70の概略図である。このコンデンサーは本発明の熱スプレーコーティング方法によって作製され得るものである。コンデンサー70は複数のコンデンサーユニット72を有しており、それぞれのコンデンサーユニット72は、熱スプレー発生の擬似容量性コーティング74および76をその両面に備えた導電性基板から構成されている。コーティングは、例えば

酸化ルテニウムからなり、中間セパレーター78によって隣接するセルから分離されている。次にこの構造体は、ゼリーロール形状に巻回されて、好適なケース内に収納される。リードがアノードおよびカソード電極に接続され、このコンデンサーは通常の方法で電解液によって活性化される。

【0036】疑似容量性材料が基板上に熱スプレー析出されたとき、活物質の粒径は先に説明した種々の従来技術によって調製されたものよりも小さくなっている。これによって一つの製造工程から次の製造工程に移る際のコーティングの表面形態を制御する点において、従来の製造方法を越える制御が可能となる。さらに、導電性基板上における熱スプレー析出されたコーティングの使用は、本発明のコンデンサー電極を形成するものと考えられ、この電極は、従来技術によって得られるものよりも高い表面積のコーティングを提供し、これによって高いキャパシタンスの電極が可能となる。

【0037】すなわち、添付する図面とともに上記の説明を当業者が読むことによって、疑似容量性活物質を熱スプレーすることは、コンデンサーや電気化学電池など

の電気エネルギー貯蔵装置に組み込むためのコンデンサー電極を製造するための優れた代替技術を提供することは明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 電気化学コンデンサーにおいて使用される単極電極構造体の概略図である。

【図2】 電気化学コンデンサーにおいて使用される双極電極構造体の概略図である。

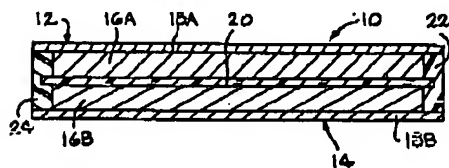
【図3】 本発明のハイブリッドコンデンサーの概略図である。

【図4】 電気化学コンデンサーにおいて使用される螺旋巻回構造体の概略図である。

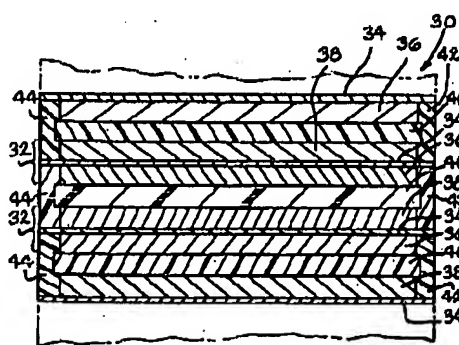
【符号の説明】

- 10 プレート
- 12 カソード電極
- 16 疑似容量性コーティング
- 18 プレート
- 20 セパレータ
- 22、24 絶縁膜

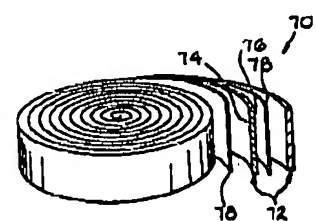
【図1】



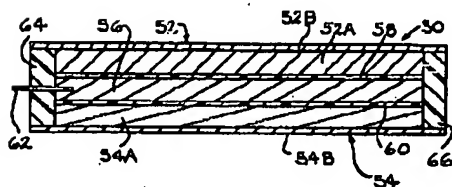
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 アシシュ シャー  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14051  
イースト アムハースト、サン パブロ  
コート 10

(72)発明者 ニール エヌ、ネズルベック  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14094  
ロックポート、キャンパベル ブールバー  
ド 6034